Ueber einige Derivate

des

Diphenyls und m-Ditolyls.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

JENS DEDICHEN

aus **Modum** (Norwegen).

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1896.

Ueber einige Derivate

des

Diphenyls und m-Ditolyls.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

JENS DEDICHEN

aus **Modum** (Norwegen).

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1896.

Vorliegende Arbeit, welche in dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt wurde, habe ich auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. **E. Täuber** unternommen.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. **C. Liebermann** für das mir stets entgegengebrachte rege Interesse, sowie Herrn Dr. Täuber für seine liebenswürdige Unterstützung und wertvollen Ratschläge herzlich zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0082

Einleitung.

Mit dem Jahre 1883, dem Jahre der Entdeckung der substantiven Baumwollfarbstoffe brach die Zeit der grossen und bleibenden Bedeutung der schon lange bekannten Diphenylbasen herein. Der Umstand, dass die Diphenylbasen von nun an fabrikatorisch hergestellt wurden, erleichterte auch die wissenschaftliche Bearbeitung dieser Verbindungen. Es sind deshalb eine Reihe von Arbeiten auf diesem Gebiete ausgeführt worden, und ganz besonders wurden die beiden einfachsten Repräsentanten der Gruppe — das Benzidin und das o-Tolidin — Gegenstand eifriger Bearbeitung. Die beiden Verbindungen sind auch für die vorliegende Untersuchung das Ausgangsmaterial gewesen und ich will deshalb über ihre Herstellung und Eigenschaften eine kurze Betrachtung vorausschicken. Das Benzidin wurde im Jahre 1845 von Zinin [1]) beim Behandeln des Azobenzols mit Schwefelwasserstoff und nachherigem Versetzen des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure erhalten. Zinin nahm an, dass der neue Körper ein direktes Reduktionsprodukt des Azobenzols wäre. A. W. Hoffmann [2]) wies aber nach, dass zuerst aus Azobenzol durch Reduktion Hydrazobenzol gebildet wird, und dass dieses sich in das isomere Benzidin umlagert.

R. Fittig [3]) gewann beim Reduzieren des Di-nitrodiphenyls vom Schmelzpunkte 233° ein Di-amidodiphenyl, welches sich mit dem Benzidin identisch erwies. Die Identität der beiden

[1]) Journal für pr. Chemie 36, S. 93.

[2]) Jahresberichte für Chemie 1863 S. 424.

[3]) Ann. 124 S. 277.

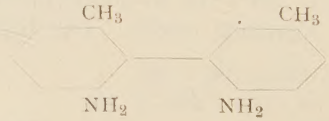
Basen hat dann später G. Schultz[1]) sorgfältig geprüft und bestätigt.

Schultz bewies auch die Konstitution des Benzidins, indem er das Nitro-amidodiphenyl, welches bei der Reduktion Benzidin liefert, in ein Brom-nitrodiphenyl überführte und dieses sodann mit Chromsäure oxydierte. Hierbei gewann er ein Gemenge von p-Brombenzoesäure und p-Nitrobenzoesäure. Durch diese Beobachtung war bewiesen, dass sowohl das Bromatom wie auch die Nitrogruppe die Parastellung gegenüber der Diphenylbindung einnehmen, und dass mithin auch den beiden Amidogruppen des Benzidins die gleiche Stellung zukommt.

Das Benzidin krystallisiert aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkte 122°. Es ist wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. — Gerade wie das Hydrazobenzol $C_6H_5NH—NHC_6H_5$ bei Einwirkung von Säuren in das isomere Benzidin $NH_2C_6H_4—C_6H_4NH_2$ umgewandelt wird, so liefern auch das o- und das m-Hydrazotoluol Tolidine, die als o- und m-Tolidin bezeichnet werden. In beiden Fällen findet ganz die analoge Umlagerung statt wie beim Hydrazobenzol, d. h. die Bindung der beiden Stickstoffatome wird gelöst, und die beiden in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatome treten dafür in Bindung mit einander. Hiernach wäre zu erwarten gewesen, dass das p-Hydrazotoluol, dem die Konstitution

zukommt, einer Umlagerung nicht fähig wäre. Dennoch findet eine Umlagerung statt.

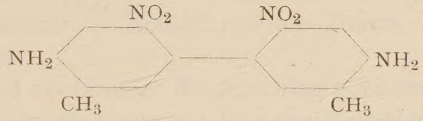
Man hat sich diese Beobachtung in der Weise zu erklären gesucht, dass man annahm, das in Orthostellung befindliche Kohlenstoffatom sei in die Funktionen des Parakohlenstoffs getreten, und die als p-Tolidin bezeichnete Base besitze die Konstitution:



[1]) Ann. 174 S. 227.

Diese Anschauung ist namentlich von G. Schultz[1]) vertreten worden. Sie hat sich indessen als irrtümlich erwiesen. Das Tolidin von der bezeichneten Konstitution haben nämlich Täuber und Loewenherz[2]) auf einem ganz anderen Wege dargestellt.

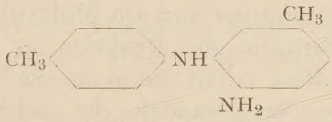
Die Genannten gingen von o-Tolidin aus, stellten daraus eine Dinitroverbindung von der bewiesenen Konstitution:



her, ersetzten hierin die Amidogruppen durch Wasserstoff und reduzierten das dabei erhaltene Dinitroditolyl.

Das so hergestellte Tolidin, dem zweifellos die für das p-Tolidin bisher angenommene Konstitution zukommt, erwies sich als verschieden von diesem p-Tolidin.

Täuber[3]) hat dann festgestellt, dass das Umlagerungsprodukt des p-Hydrazotoluols gar kein Diphenyl-, sondern ein Diphenylaminabkömmling ist, und dass ihm diese Konstitution zukommt:



Es ist mithin ein o-Amidoditolylamin.

Das o-Hydrazotoluol dagegen lagert sich leicht in das isomere o-Tolidin um.

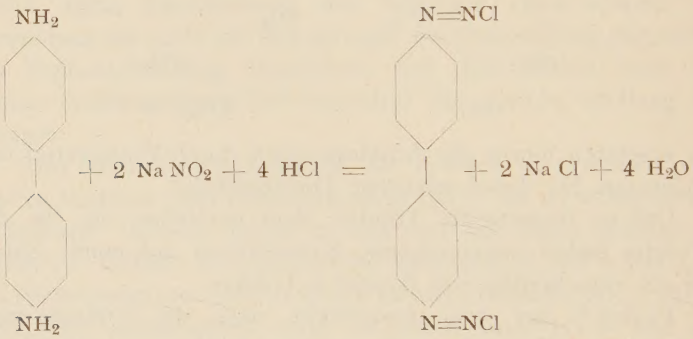
Man kann deshalb das o-Tolidin in der Weise herstellen, dass man entweder das o-Hydrazotoluol mit Salzsäure erwärmt oder das o-Azotoluol durch Erwärmen mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung direkt reduziert[4]). Es krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkte 129°, ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

[1]) Ber. XVII. 472.
[2]) Ber. XXIV. 2598.
[3]) Ber. XXV. 1019.
[4]) Ber. XVII. 467.

Sowohl Benzidin wie o-Tolidin sind also aromatische Amine und zeigen der salpetrigen Säure gegenüber das Verhalten der gewöhnlichen aromatischen Paradiamine, d. h. sie werden in Tetrazoverbindungen umgewandelt.

Wenn man zum Beispiel salzsaures Benzidin mit salpetriger Säure behandelt, so bildet sich glatt und ohne Nebenreaktionen salzsaures Tetrazodiphenyl



Hierbei findet aber nicht eine schrittweise Umwandlung der Amidogruppen in Diazogruppen statt, man kann also nicht durch Verwendung von nur einem Molekül salpetriger Säure auf ein Molekül Benzidin die Reaktion so leiten, dass man ein Molekül einer Base erhält, worin nur die eine Amidogruppe in eine Diazogruppe umgewandelt, die andere dagegen unverändert geblieben ist.

Bei Einwirkung von einem Moleküle Natriumnitrit auf ein Molekül salzsaures Benzidin wird vielmehr ungefähr die Hälfte des Benzidins in Tetrazoverbindung umgewandelt, während eine gleiche Menge Benzidin unverändert bleibt.

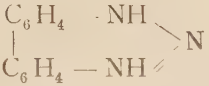
Nur wenige Prozente der verwendeten Benzidinbase werden in die einseitig diazotierte Base, d. h. in Amidodiazodiphenyl, übergeführt.

Bei der grossen Bedeutung, welche die vom Benzidin, seinen Homologen und Analogen abgeleiteten Azofarbstoffe in der Baumwollfärberei erlangt haben, ist es erklärlich, dass man auch Versuche angestellt hat, das Benzidin einseitig zu diazotieren, denn man konnte ja gewiss nicht voraussehen, ob man nicht auf diesem Wege zu neuen, wertvollen Farbstoffen gelangen würde.

Die Patentlitteratur[1]) enthält in der That Angaben über die einseitige Diazotierung des Benzidins.

Nach diesen Angaben gelingt die einseitige Diazotierung durch Einwirkung von 1 Molekül Natriumnitrit auf eine Auflösung von Benzidinchlorhydrat bei Abwesenheit freier Salzsäure. Nach dem D. R. P. 51576 wird die einseitige Diazotierung des Benzidins in der Weise ausgeführt, dass man zunächst 1 Molekül Natriumnitrit auf die wässerige Lösung von 1 Molekül salzsaurem Benzidin unter Zusatz von Essigsäure einwirken lässt.

Dabei wird ein brauner Niederschlag gebildet, der von dem Patentinhaber als eine »innere« Diazoamidoverbindung von der Konstitution:



aufgefasst wird.

Diese letztere geht dann auf Zusatz von Salzsäure allmählich in Lösung, angeblich unter Bildung der einseitigen Diazoverbindung. Diese Deutung des Vorganges ist in keiner Weise begründet worden, sie beruht wahrscheinlich auf unrichtigen Vermutungen, aber die Thatsache steht fest, dass nach dem Verfahren eine gewisse Menge des Amidodiazochlorids gebildet wird.

In neuerer Zeit ist von E. Täuber[2]) ein Weg beschrieben und in seinen einzelnen Stadien erforscht worden, der in ziemlich glatter Weise die einseitige Diazotierung des Benzidins gestattet. Diese Methode giebt auch einen befriedigenden Aufschluss über das Verfahren des D. R. P. 51576, wie unten gezeigt werden soll.

Täuber verfährt in der Weise, dass er 1 Molekül salzsaures Benzidin durch salpetrige Säure in Tetrazodiphenylchlorid überführt und die gewonnene Lösung mit der äquimolekularen Menge eines Benzidinsalzes in wässeriger Lösung versetzt. Die beiden Lösungen wirken dann beim Stehen auf einander ein, indem eine interessante Umsetzung vor sich geht.

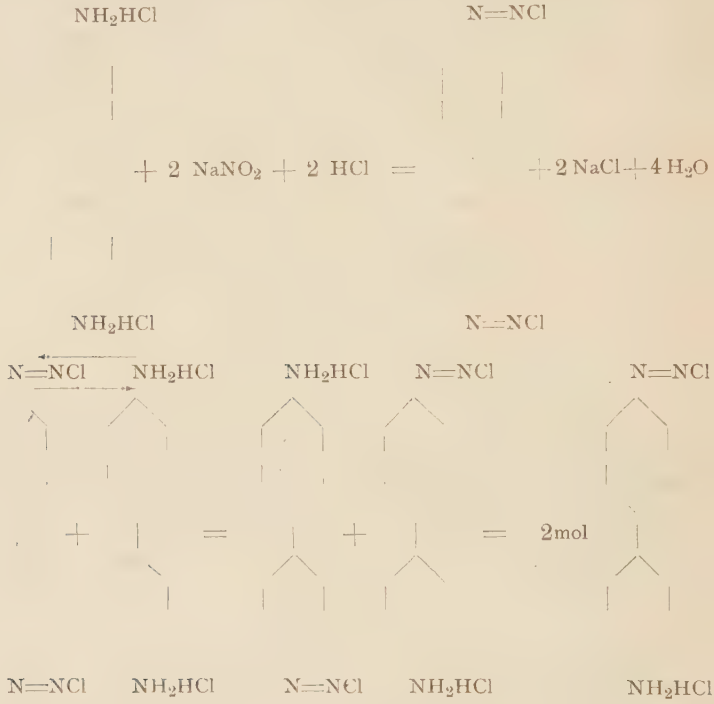
Es findet nämlich eine Wanderung statt, wobei die eine

[1]) D. R. P. 51576 und 52663.

[2]) Ber. XXVII. 2627.

Amidogruppe und die eine Diazogruppe den Platz tauschen unter Bildung von zwei Molekülen Amidodiazodiphenylchlorid.

Die Umsetzung, die bei einer Temperatur von 10—20° etwa 2—3 Tage in Anspruch nimmt, geht also nach folgender Gleichung vor sich:



Das so gewonnene Amidodiazodiphenyl besitzt als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe kein Interesse, da die daraus erhaltenen primären Azofarbstoffe, die also nur eine N = N-gruppe enthalten, ihrer geringen Löslichkeit wegen nicht brauchbar sind, und die daraus hergestellten sekundären einfacher direkt aus Benzidin selbst erhalten werden können.

Durch Kochen der Lösung des Amidodiazodiphenyls hat Täuber das p-Oxy-p-Amidodiphenyl erhalten, und von diesem ausgehend habe ich auf Täuber's Veranlassung einige neue Diphenylderivate dargestellt, die ich hier näher beschreiben will.

Unter diesen Derivaten befinden sich verschiedene, die technisch wichtigen Monophenylverbindungen analog sind, und

die daher zu Vergleichen mit diesen, teils als Ausgangsmaterialien für Azofarbstoffe, teils in physiologischer Beziehung interessanten Körpern, einluden.

So sind beispielsweise die dem p-Anisidin und dem p-Phenetidin analogen Basen erhalten worden, so ist ferner der dem p-Phenetol-Carbamid, welches als Süssstoff unter dem Namen »Dulcin« Anwendung findet, analoge Harnstoff der Diphenylreihe hergestellt worden, so endlich ist eine dem »Lactophenin« ähnliche Verbindung gewonnen worden.

Die beim Benzidin erprobte Methode ist sodann von mir auch auf das o-Tolidin angewandt worden. Der Erfolg war hier annähernd derselbe wie beim Benzidin, die Ausbeute blieb ein wenig hinter der beim Benzidin erzielten zurück. Das erklärt sich leicht durch die geringere Beständigkeit der aus o-Tolidin erhaltenen Tetrazoverbindung, die sich teilweise zersetzt, bevor die Reaktion sich vollständig vollzogen hat. Es scheint also in der That, dass die Methode der Verallgemeinerung fähig ist und dass sie, wie Täuber in der zitierten Abhandlung voraussagt, dort die besten Resultate liefert, wo die in Anwendung kommenden Tetrazoverbindungen sehr beständig sind.

Was nun das Verfahren des D. R. P. 51576 anlangt, so dürfte dasselbe auf demselben Vorgange beruhen, wie die Täuber'sche Methode. Aber das Verfahren ist, weil der Vorgang nicht richtig beurteilt wurde, nicht bis zur möglichsten Vollkommenheit ausgebildet worden.

Die braune, unlösliche Verbindung, welche als eine innere Diazoamidoverbindung des Benzidins aufgefasst wird, ist höchst wahrscheinlich eine kompliziertere, aus mehreren Molekülen Benzidin gebildete Diazoamidoverbindung, die durch Salzsäure wieder in ihre Componenten — Benzidin und Tetrazodiphenylchlorid - gespalten wird. Erst aus diesen beiden Verbindungen wird dann durch Platzwechsel zwischen einer Amidogruppe und einer Diazogruppe das Amidodiazochlorid erzeugt. Da nun die Lösung der braunen Diazoamidoverbindung sich in viel kürzerer Zeit vollzieht als der gedachte Platzwechsel, so ergiebt sich, dass bei Innehaltung der durch das patentierte Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen die Reaktion bei weitem nicht beendigt wird. Diesbezügliche Versuche haben diese Hypothese bestatigt.

Experimentelles.

A. Benzidinabkömmlinge.

Als Ausgangsmaterial diente das käufliche Benzidin, das durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol genügend rein erhalten wird.

Die Diazotierung desselben wurde nach der Methode von Täuber vorgenommen und zwar in folgender Weise:

80 gr Benzidin wurden in 1200 ccm Wasser und 160 gr 22 %iger Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung unter Umrühren abgekühlt. Dann wurden ebenfalls unter kräftigem Rühren weitere 160 gr Salzsäure hinzugefügt, wodurch das salzsaure Benzidin grösstenteils in fein krystallinischem Zustande ausgeschieden wurde. Die ganze Masse wurde dann durch hineingeworfene Eisstücke gut gekühlt und mit einer Lösung von 65 gr Natriumnitrit, in 400 ccm Wasser gelöst, diazotiert.

Um den Punkt zu bestimmen, bei welchem man genügend Nitritlösung zugesetzt hat und auch einen geringen Ueberschuss an Natriumnitrit zu vermeiden, kann man mit Vorteil das p-Diamido-diphenylmethansulfon verwenden. Das letztere giebt, in verdünnter Salzsaure gelöst, mit den geringsten Spuren von Nitrit eine intensiv blaue, wenn auch vorübergehende, Färbung. Man macht am besten Tüpfelproben. Die Tetrazoverbindung ruft nicht die geringste Färbung an der Berührungsstelle hervor, während freie salpetrige Säure sich augenblicklich durch einen blauen Fleck zu erkennen giebt.

Die gewonnene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid wurde mit einer Lösung von 80 gr Benzidin in 1200 ccm Wasser und 165 gr Salzsäure vereinigt.

Diese Lösung von salzsaurem Benzidin darf nur soweit (auf etwa 30°) abgekühlt sein, dass noch keine Ausscheidung des Salzes erfolgt.

Das ganze Gemisch ward sodann bei einer Temperatur von 10—20° unter zeitweiligem Umrühren zwei bis drei Tage stehen gelassen. Durch Entnahme von Proben, die mit Schwefelsäure versetzt wurden, liess sich der Verlauf der Reaktion bequem kontrollieren.

Während anfänglich reichliche Mengen von Benzidinsulfat gefällt wurden, nahm diese Quantität allmählich ab, und endlich rief Schwefelsäure überhaupt keinen Niederschlag mehr hervor.

Die Flüssigkeit färbte sich dunkler und dunkler, und es trat etwas Schaum auf der Oberfläche auf. Nach zwei bis drei Tagen filtrierte ich die braune Lösung, die dann fast ausschliesslich Amidodiazo-diphenylchlorid enthielt.

Durch Kochen wurde aus der Lösung in guter Ausbeute das p-Oxy-p-Amidodiphenyl erhalten; durch Reduktion mit Zinnchlorür in der Kälte entstand das Diphenylenamidohydrazin.

Die Lösung des Amidodiazochlorids ist natürlich nicht unbeschränkt haltbar, allmählich tritt Zersetzung ein, wobei natürlich gleichfalls p-Oxy-p-Amidodiphenyl, wenn auch nicht ausschliesslich, gebildet wird.

1. Diphenylen-Amidohydrazin.

Von Para-Diphenylhydrazinen sind bisher nur zwei bekannt.

Das eine ist das Diphenylendihydrazin vom Schmelzpunkt 165—167°, welches von Arnheidt[1]) dargestellt ist und durch Reduzieren von Tetrazodiphenylchlorid gewonnen wird.

Das zweite ist das p-Diphenylenhydrazin, das von H. Müller[2]) durch Diazotieren und Reduzieren des p-Amidodiphenyls dargestellt ist.

Wir haben also von bekannten p-Diphenylenhydrazinen die folgenden:

p-Diphenylendihydrazin

p-Diphenylen-hydrazin

[1]) Ann. 239 S. 208.

[2]) Ber. XXII 3105.

Hierzu habe ich als drittes das Diphenylen-p-Amido-p-hydrazin hinzugefügt:

Ich verfuhr zur Darstellung desselben in der Weise, dass ich ein Fünftel der gesamten aus 180 gr Benzidin gewonnenen Diazolösung, langsam und unter Umrühren in eine gut gekühlte Lösung von 120 gr kauflichem Zinnchlorur in 120 gr rauchender Salzsäure einlaufen liess.

Es fiel sofort ein hellgrauer Niederschlag heraus, der aus salzsaurem Diphenylen-Amidohydrazin bestand. Derselbe wurde nach einer Stunde abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen.

Das so erhaltene salzsaure Amidohydrazin ist ein graues Pulver, bräunt sich beim Liegen an der Luft und löst sich in Wasser leicht und mit brauner Farbe auf. In salzsaurehaltigem Wasser ist es viel weniger löslich. Man reinigt es deshalb am besten, indem man es in möglichst wenig Wasser löst, die Lösung filtriert und zu der noch heissen Lösung Salzsäure hinzufügt.

Das Salz fällt dann schon in der Wärme als ein rötlichweisser bis braunroter Niederschlag aus, der dann aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert in Form kleiner, gelb gefärbter Nadeln erhalten wird.

Aus der Mutterlauge kann man noch weitere Mengen salzsaures Salz durch Zusatz von Salzsäure ausfällen.

Die zugehörige Base gewann ich durch Auflösen des salzsauren Salzes in heissem Wasser und Fällen mit Natronlauge. Sie kam dann als fleischroter, amorpher Niederschlag heraus. Derselbe wurde abgesaugt und gut mit kaltem Wasser gewaschen. Durch Trocknen und Liegen an der Luft färbt er sich braun. Man krystallisiert das Hydrazin am besten aus heissem Benzol, dem man etwas Petroläther zugesetzt hat, um. Es bildet dann kleine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 139°.

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, schwerer in Petroläther und Aether, ziemlich schwer in heissem Wasser.

Sie reduziert in der Hitze sofort die Fehlingsche Lösung, in der Kälte aber ist wegen der geringen Löslichkeit der Ver-

bindung in kaltem Wasser für die Reduktion eine gewisse Zeit erforderlich.

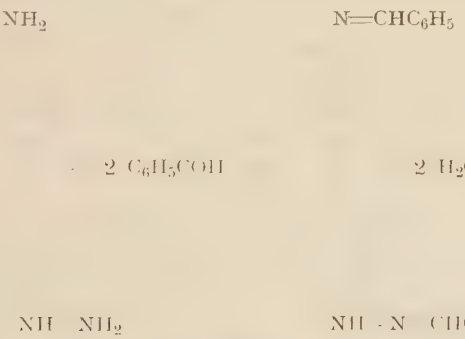
Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1580 gr gaben 0,4195 gr CO_2
und 0,0998 gr H_2O.
0,1843 gr gaben 34 ccm N bei 18° C. und 757 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_{13}N_2$:
C = 72,41 %	C = 72,36 %
H = 6,53 %	H = 6,53 %
N = 21,30 %	N = 21,11 %
100.24 %	100.00 %

2. Dibenzylidenverbindung des Diphenylenamidohydrazins.

Wenn man das Hydrazin mit Benzaldehyd zu kondensieren versucht, so tritt sowohl die Hydrazingruppe wie die Amidogruppe in Reaktion, und es bildet sich eine Dibenzylidenverbindung



Dieselbe wurde folgendermassen dargestellt: 4 gr (1 Mol.) Amidohydrazin wurden in heissem Alkohol gelöst und mit 4,3 gr (2 Mol.) Benzaldehyd versetzt.

Die Kondensation ging augenblicklich vor sich, und die Benzylidenverbindung fiel als ein fnockiger, gelber Niederschlag heraus.

Die Reaktion wurde durch Schütteln und Umrühren zu

Ende gebracht. Der Niederschlag wurde dann abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält dann das Kondensationsprodukt als gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 182°, die sich leicht in Benzol, Toluol und Aether, schwerer in Alkohol und nicht in Wasser lösen.

Die Verbindung wird von Säuren in ihre Komponenten gespalten.

Analyse:

0,1746 gr gaben 17,8 ccm N bei 22° C. und 752 mm Druck

Gefunden:	Berechnet für die Formel: $C_{12}H_8 < \begin{matrix} N = C_7H_6 \\ NH - N = C_7H_6 \end{matrix}$
$N = 11{,}49\,\%$	$N = 11{,}20\,\%$

Um das Amido-diazo-diphenylchlorid in das Oxy-Amido-diphenyl umzuwandeln verfährt man nach Täuber am besten in folgender Weise:

Man erhitzt in einer geräumigen Schale ca. 1 l Wasser zum Kochen und trägt die Diazolösung portionenweise ein, indem man dafür sorgt, dass die Flüssigkeit immer im Sieden bleibt. Hierdurch vermeidet man das starke Schäumen, das sonst in Folge der heftigen Stickstoffentwicklung eintreten würde. Nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, dampft man noch bis auf etwa $^1/_3$ des Volumens der angewandten Diazolösung ein.

Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Oxyamido-diphenyl vollständig aus. Man bringt es, in heissem Wasser suspendiert, durch Kalilauge in Lösung und übersättigt die filtrierte Lösung mit Salzsäure.

Das salzsaure Salz wird dann aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Hierzu braucht man die 50—60fache Menge Wasser, da das Salz sich sonst auf dem Filter gelatinös ausscheidet. Es wird in einer filtrierbaren Form erhalten durch Versetzen der kochenden, filtrierten Lösung mit Salzsäure. Die Base erhält man durch Kochen des Salzes mit verdünnter Sodalösung. Sie wird aus Anilin, dann aus Alkohol umkrystallisiert und bildet farblose Blätter vom Schmelzpunkt 273°, ist in Aether unlöslich, in Benzol und Toluol schwer, in Alkohol und siedendem Anilin leicht löslich.

Durch Kochen des Oxyamidodiphenyls im Eisessig hat

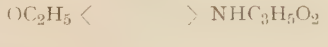
Täuber[1]) die Acetylverbindung erhalten. Durch Aethylierung wurde aus dieser das Aethoxyacetamididiphenyl gewonnen. Diese Verbindung besitzt, wie ein Blick auf die Formel lehrt,

phenacetin-ähnliche Konstitution.

Die physiologische Untersuchung hat gelehrt, dass die Verbindung in Einklang mit der Konstitution auch phenacetin-ähnliche Wirkung auf den Organismus besitzt.

Es war von einigem Interesse, zu erfahren, ob auch zwischen der Lactylverbindung von der Formel:

und dem der Konstitution nach ähnlichen »Lactophenin« von der Formel



eine gleiche Analogie bestände.

Deshalb wurde zunächst des Oxylactylamidodiphenyl dargestellt.

3. p-Oxy-p-lactyl-amidodiphenyl.

Die Lactylverbindung wird durch Erhitzen von gleichen Gewichtsteilen Oxyamidodiphenyl und Milchsäure im Oelbad auf 130° erhalten. Man erhitzt das Gemisch, bis es trocken geworden ist. Das feste graugefarbte Rohprodukt, das man am bequemsten durch Zertrümmern des Kolbens gewinnt, reinigt man, indem man es zunächst aus siedendem Anilin umkrystallisiert. Es scheidet sich beim Erkalten in schönen, silberglänzenden Blättchen aus. Um es von anhaftendem Anilin zu befreien, krystallisiert man es aus Alkohol oder aus Wasser um.

[1]) Ber. XXVII, 2630.

Die Verbindung schmilzt bei 218°, ist in Wasser, selbst in heissem, schwer löslich, in Aether und Benzol unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol und Anilin.

Analyse.

0,1821 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4650 gr CO_2
und 0,0993 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für die Formel: $C_{12}H_8 \begin{matrix} OH \\ NHC_3H_5O_2 \end{matrix}$
C = 69,64 %	C = 70,03 %
H = 6,05 %	H = 5,83 %

Aus der vorstehend beschriebenen Lactylverbindung wie auch aus der von mir erwähnten, von Täuber dargestellten Acetylverbindung des p-Oxy-p-Amidodiphenyls habe ich einige Alkyläther dargestellt. Die Alkylierung geschah in der von Täuber[1]) gelegentlich der Darstellung des Aethoxyacetamidodiphenyls beschriebenen Weise.

Ich habe die letztere Verbindung, um durch Verseifung derselben die zugehörige Base zu gewinnen, nach den Angaben von Täuber dargestellt und die Aethylierung unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt.

Die Aethylierung kann sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch in der Wärme vorgenommen werden, nur erfordert sie, je nachdem man die eine oder die andere Methode wählt, verschiedene Zeit und liefert verschiedene Ausbeute. Es werden z. B. 11,2 gr Acetverbindung in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 3 gr KOH in 20 ccm Wasser und mit 6 gr C_2H_5Br versetzt. Das Gemisch wird in einer Druckflasche 3 Stunden auf 60—70° erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit KOH alkalisch gemacht, wenn alkalische Reaktion nicht vorhanden ist, und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt.

Man erhält dann ca. 65 % der Theorie an Aethyläther. Bei 6stündigem Erhitzen auf 60° in einer Druckflasche ist die Ausbeute noch etwas besser. Kocht man dieselben Mengen am Rückflusskühler, so wird die Reaktion wesentlich beschleunigt; schon nach zwei Stunden ist sie beendigt. Die Ausbeute jedoch bleibt hinter der obigen ein wenig zurück.

[1]) Ber. XXVII, 2631.

Die besten Resultate erhält man aber durch Arbeiten in geschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur, nur wird hierzu recht lange Zeit erfordert.

45 gr Acetverbindung werden in 200 ccm Alkohol und 15 gr KOH in 80 ccm Wasser gelöst und die vereinigten Lösungen mit 22 gr Aethylbromid vermischt.

Das Gemisch wird dann in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Nach einer halben Stunde beginnt schon eine Krystallausscheidung, die sich bald sichtlich vermehrt; indessen ist die Aethylierung erst in 6 bis 7 Tagen vollständig vollzogen. Die Ausbeute an Aethyläther ist nahezu quantitativ. Es scheint also, als ob der Druck schädlich wirke, was vielleicht so zu erklären ist, dass das Aethylbromid von der Kalilauge teilweise verseift wird, bevor die vollständige Aethylierung vor sich gegangen ist.

4. Bromäthoxyacetamidodiphenyl.

Ersetzt man bei vorstehender Methode das Aethylbromid durch Aethylenbromid, so gewinnt man ein Aethoxyprodukt, in welchem ein Wasserstoffatom der Aethoxygruppe durch Brom ersetzt ist. Die Bromäthylierung findet indessen in bemerklicher Menge nur in der Wärme statt.

22,7 gr p-Oxy-p-Acetamidodiphenyl wurden mit 200 ccm Alkohol und einer Lösung von 6 gr KOH in 20 ccm Wasser in Lösung gebracht und die Lösung sodann mit 30 gr $C_2H_4Br_2$ drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzem Kochen erschien eine krystallinische Ausscheidung. Der Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol, mit sehr verdünnter Kalilauge und dann mit Wasser gewaschen.

Die Verbindung bildet kleine Nädelchen, die aus Eisessig und endlich aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 202°.

Die Verbindung ist kaum in Wasser löslich, schwer in Benzol, leicht in Aether, Alkohol und heissem Eisessig.

Analyse:

0,2030 gr gaben nach Carius 0,1160 gr Ag Br

Gefunden:	Berechnet für die Formel: $C_{12}H_8 <^{OC_2H_4Br}_{NHCOCH_3}$
Br = 24,28 %	Br = 23,95 %

5. Methoxy-acetamidodiphenyl.

Der Methyläther wurde in analoger Weise dargestellt, und zwar wurde die kalte Alkylierung vorgezogen.

10 gr Oxyacetamidodiphenyl wurden in 50 ccm Alkohol und 3 gr KOH in 20 ccm Wasser aufgelöst, 8 gr CH_3I hinzugefügt und die Lösung in einer gut verschliessbaren Flasche aufbewahrt. Nach einem Tage war bereits eine reichliche Ausscheidung von Krystallen erfolgt. Nach fünftägigem Stehen unter zeitweiligem Schütteln wurde der Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute betrug 9,8 gr, während die theoretische 10,6 betragen hätte.

Die Verbindung wurde aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Der Methyläther scheidet sich in silberweissen, schönen Blättern aus, die bei 203° schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in Eisessig und Alkohol — leichter als der Aethyläther — und ist in Benzol, Toluol und Aether fast unlöslich.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

0,2211 gr gaben 0,6009 gr CO_2
und 0,1265 gr H_2O.
0,2118 gr gaben 11,5 ccm N bei 26° und 767 mm.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8 <^{OCH_3}_{NH_2COCH_3}$
C = 74,13 %	C = 74,68 %
H = 6,35 %	H = 6,22 %
N = 6,12 %	N = 5,81 %

6. Aethoxylactylamidodiphenyl.

Die Aethylierung gelang auch bei der Lactylverbindung äusserst leicht. Die Lactylverbindung wurde in der fünffachen Menge Alkohol unter Zuhilfenahme eines Moleküls Kalihydrat gelöst und dann 1 Mol. Aethylbromid hinzugefügt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, und schon nach kurzem Kochen begann eine Krystallausscheidung.

Nach zwei Stunden war die Reaktion beendet, die Krystalle wurden dann abgesaugt und mit verdünnter Kalilauge ausgewaschen.

Der rohe Aethyläther stellt ein grauweisses Pulver dar, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert rein weiss erhalten wird. Schmelzpunkt 189°.

Die Verbindung ist kaum in Aether löslich, leicht in heissem Benzol, Alkohol und Eisessig.

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat vorgenommen, da der Körper sehr schwer verbrennlich ist.

0,1580 gr gaben 0,4147 gr CO_2
und 0,1010 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8{<}^{OC_2H_5}_{NHC_3H_5O_2}$
C = 71,58 %	C = 71,58 %
H = 7,08 %	H = 6,66 %

7. Methoxyamidodiphenyl.

Durch Verseifung des Methoxyacetamidodiphenyls wurde die zugehörige Base erhalten. Da die Acetverbindung aber sehr schwer verseifbar ist, gelang die Abspaltung der Acetylgruppe erst durch Erhitzen unter Druck mit Salzsäure auf 120—130°.

10 gr Acetverbindung wurden mit 20 ccm 22 %iger Salzsäure im Rohr 4 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Das

ausgeschiedene salzsaure Methoxyamidodiphenyl wurde in Wasser gelöst und die Base mit Ammoniak gefällt.

Dieselbe fiel dann als ein weisser, flockiger Niederschlag heraus, der sich an der Luft rötlich färbte. Durch Umkrystallisieren aus Benzol gewann ich die Base in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 145°.

Das salzsaure Salz krystallisiert in weissen Nadeln und ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Base löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Benzol, Toluol, Alkohol und Eisessig.

Analyse:

0,1971 gr gaben 0,5646 gr CO_2
und 0,1195 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8 \langle \begin{matrix} OCH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$
C = 78,13 %	C = 78,39 %
H = 6,74 %	H = 6,53 %

8. Methoxybenzylidenamidodiphenyl.

Das Methoxyamidodiphenyl kondensiert sich leicht mit Benzaldehyd zu einer Benzylidenverbindung. Dieselbe wurde in folgender Weise dargestellt:

5,7 gr (1 Mol.) Methoxyamidodiphenyl wurden in 25 ccm heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit 2,6 gr ($1^1/_4$ Mol.) Benzaldehyd versetzt.

Die Mischung erstarrte sehr bald zu einem Brei von weissen Krystallen, die einen grünlich-gelben Oberflächeglanz besassen. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Verbindung in schönen, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 174° gewonnen wurde.

Sie ist schwer in Aether, leicht in heissem Alkohol und Benzol löslich. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2154 gr gaben 0,6585 gr CO_2 und
0,1172 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8 \begin{cases} OCH_3 \\ N=CHC_6H_5 \end{cases}$
C = 83,38 %	C = 83,61 %
H = 6,04 %	H = 5,91 %

9. Aethoxyamidodiphenyl.

Die Darstellung geschah in ähnlicher Weise wie die der Methoxyverbindung.

Die Acetylgruppe sitzt aber ungewöhnlich fest, noch fester als in der Methoxyacetylverbindung. Sie wird weder durch Kochen mit Alkalien noch mit Säuren abgespalten; selbst beim Erhitzen mit wasseriger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren gelingt die Verseifung nicht vollständig.

Erst wenn man zur Erhöhung der Löslichkeit etwas Alkohol hinzufügt, wird die Acetylgruppe vollständig abgespalten.

Die Verseifung wurde deshalb in folgender Weise ausgeführt:

Die Acetverbindung wurde in Portionen von 10 bis 20 gr mit 20 ccm 22 %iger Salzsäure und 10 ccm Alkohol in Röhren eingeschlossen und auf 120 bis 130° 6 Stunden erhitzt.

Die erkalteten Röhren enthielten dann das salzsaure Aethoxyamidodiphenyl, das abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen und dann aus der zehnfachen Menge siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert wurde. Es wurde so als reine weisse, krystallinische Masse erhalten.

Die Base wurde hieraus gewonnen durch Lösen des Salzes in heissem Wasser und Fällen mit Ammoniak. Sie wurde dann aus Benzol, worin sie in der Hitze leicht löslich ist, umkrystallisiert.

Das Aethoxyamidodiphenyl bildet kleine, weisse Nadeln, die sich in der Luft leicht rötlich färben.

Schmelzpunkt 143°.

Es ist in Wasser sehr schwer, in heissem Benzol, Toluol, Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1986 gaben 0,1235 gr H_2O
und 0,5732 gr CO_2
0,1775 gr gaben 10,5 ccm N bei 20° C. und 748 mm.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$
C = 78,70 %	C = 78,87 %
H = 6,90 %	H = 7,04 %
N = 6,68 %	N = 6,57 %

10. Aethoxydiphenylharnstoff.

Der Harnstoff des Aethoxyamidodiphenyls wurde nach der bekannten Methode durch Umlagerung des cyansauren Salzes gewonnen.

5 gr des salzsauren Salzes wurden in so viel heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, dass es bei 35—40° vollständig gelöst blieb. Dann wurden 2 gr Kaliumcyanat, in Wasser gelöst, hinzugefügt und das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Um etwa unveränderte Base von dem entstandenen Harnstoff zu trennen, wurde mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag heiss filtriert. Der auf dem Filter verbliebene Harnstoff wurde mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung wurde dann in schönen, silberweissen Blättchen vom Schmelzpunkte 316° erhalten.

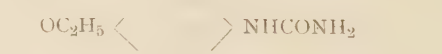
Dieselbe löst sich nur äusserst schwer in heissem Wasser, nicht in Aether und Benzol, leicht in heissem Alkohol.

Analyse:

0,1925 gr gaben 0,1136 gr H_2O
und 0,4957 gr CO_2.
0,1850 gr gaben 17,8 ccm N bei 21° C. und 756 mm.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NHCO\,NH_2 \end{matrix}$
C = 70,23 %	C = 70,31 %
H = 6,54 %	H = 6,25 %
N = 10,94 %	N = 10,94 %

Die Verbindung, die ihrer Konstitution nach mit dem als Süssstoff verwendeten Dulcin:



die grösste Aehnlichkeit besitzt, lässt nicht eine Spur von süssem Geschmack erkennen.

11. Aethoxyamidodiphenylsulfosäure.

Beim kurzen Erhitzen von Aethoxyamidodiphenyl mit gewöhnlicher, concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird eine Monosulfosäure gebildet.

5 gr der Base wurden in 20 gr conc. Schwefelsäure eingetragen.

Es trat zunächst nur eine teilweise Lösung ein und zwar mit grüner Farbe. Durch Erwärmen wurde die Lösung vervollständigt.

Das Erwärmen wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe vollständige Löslichkeit in Alkalien erkennen liess. Dann wurde die Lösung auf Eis gegossen, wobei die Sulfosäure sich als weisse, amorphe Masse ausschied.

Das abgesaugte Rohprodukt wurde dadurch gereinigt, dass es in verdünnter Natriumacetatlösung heiss gelöst wurde und die filtrierte Lösung eben angesäuert wurde. In dieser Weise gereinigt, bildet die Sulfosäure weisse Blättchen, die bei 325° schmelzen. Sie ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, löst sich kaum in heissem Alkohol, nicht in Aether und Benzol.

Analyse:

0,1910 gr gaben nach Carius 0,1501 gr $BaSO_4$

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_7\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\\SO_3H\end{cases}$
$S = 10,79\,\%$	$S = 10,92\,\%$

12. Aethoxybromacetylamidodiphenyl.

Durch Behandeln des Aethoxyamidodiphenyls mit Bromacetylbromid wurde neben bromwasserstoffsaurem Salz das Aethoxybromacetyldiphenyl von folgender Konstitution erhalten:

$$OC_2H_5\langle \quad \rangle - \langle \quad \rangle NHCOCH_2Br$$

4 gr Aethoxyamidodiphenyl wurden in 30 ccm heissem Benzol gelöst und mit einer Benzollösung von 2,5 gr Bromacetylbromid versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde

mit Benzol gut ausgekocht und das ungelöste heiss abfiltriert. Aus der Lösung schied sich dann beim Erkalten das Bromacetylprodukt aus.

Dasselbe wurde dann aus heissem Benzol umkrystallisiert und so in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 209° erhalten.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich in heissem Benzol und Alkohol leicht auf.

Analyse:

0,2091 gr gaben nach Carius 0,1174 gr AgBr.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8{<}^{OC_2H_5}_{NHCOCH_2Br}$
Br = 23,86 %	Br = 23,95 %

13. Aethoxyamidoacetamidodiphenyl.

Um das Bromatom in der obigen Verbindung durch die Amidogruppe zu ersetzen, versuchte ich zuerst die Einwirkung von wässerigem Ammoniak in der Kälte. Es zeigte sich indessen keine Veränderung. Kaltes alkoholisches Ammoniak war gleichfalls ohne Wirkung.

Erst beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in einer Druckflasche gewann ich das Aethoxyamidoacetamidodiphenyl.

3 gr Bromprodukt wurden mit 15 ccm alkoholischem Ammoniak 2 Stunden in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abkühlung wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und erwärmt, bis alles wieder in Lösung gegangen war. Beim Erkalten der Lösung schieden sich schöne, weisse Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert bei 189° schmelzen.

Der Körper besitzt schwach basische Eigenschaften, ist frei von Brom und ist in verdünntem, heissem Alkohol leicht löslich.

Analyse:

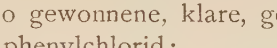
0,2700 gr gaben 18 ccm N bei 17° C. und 772 mm.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8{<}^{OC_2H_5}_{NHCOCH_2NH_2}$
N = 10,15 %	N = 10,36 %

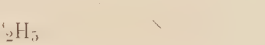
14. p-Oxy-p-Aethoxydiphenyl.

Um das zur Herstellung von Oxyaethoxydiphenyl und Aethoxydiphenylenhydrazin notwendige Aethoxydiazodiphenyl herzustellen, wurde die Diazotierung des Aethoxyamidodiphenyls in folgender Weise ausgeführt:

20 gr Aethoxyamidodiphenyl wurden mit 55 gr 15 %iger Salzsäure zu einem Brei angerührt und durch Eis gut gekühlt. Nachdem die Mischung eine Temperatur unter 5° C. angenommen hatte, wurde eine wässerige Lösung von 7,5 gr Natriumnitrit langsam zugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, und das salzsaure Aethoxyamidodiphenyl ging nach und nach in Lösung. Die so gewonnene, klare, gelbe Lösung enthielt das Aethoxydiazodiphenylchlorid:



und bildete beim Kochen mit Wasser das Aethoxy-Oxydiphenyl.



in fast quantitativer Ausbeute.

Die gebildete Oxyverbindung schied sich schon in der Hitze in schönen, gelben Blättchen aus.

Nach dem Erkalten wurde sie abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Der Körper wurde dann aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er löst sich in der Hitze sehr leicht darin und scheidet sich beim Erkalten in schönen gelblichen Blättchen aus. Schmelzpunkt 165°. Das Phenol löst sich in Alkali leicht auf, ist in Wasser sehr schwer, in Benzol, Aether und Alkohol leicht löslich.

Analyse.

0,1770 gr gaben 0,5102 gr CO_2 und 0,1030 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8{<}^{OC_2H_5}_{OH}$
C = 78,61 %	C = 78,50 %
H = 6,47 %	H = 6,54 %

15. Aethoxydiphenylenhydrazin.

Für die Darstellung des Hydrazins kann man sowohl die E. Fischer'sche wie auch die V. Meyer'sche Methode anwenden. Der Verlauf der Reaktion ist in beiden Fällen ziemlich ungünstig, die besseren Resultate wurden mit der Fischer'schen Methode erhalten.

Ich verfuhr in folgender Weise:

Ich goss die Diazolösung unter Umrühren in eine Lösung der berechneten Menge Natriumbisulfit, die ich vorher mit Natronlauge genau neutralisiert hatte.

Die dicke, gelbrote Mischung erwärmte ich in einer Schale auf dem Wasserbade, dann säuerte ich mit Essigsäure an, erhitzte zum Kochen und setzte unter kraftigem Rühren Zinkstaub hinzu, bis die Flüssigkeit ganz entfärbt war. Ich fügte dann mehr Wasser hinzu, kochte auf und filtrierte die siedende Lösung rasch. Das zum Sieden erhitzte Filtrat wurde sodann mit viel Salzsäure versetzt, wobei sich das salzsaure Hydrazin schon in der Hitze als ein weisser Niederschlag ausschied. Nach rascher Abkühlung wurde abgesaugt.

Das salzsaure Hydrazin bildet einen in weissen Nädelchen krystallisierenden Körper, der sich in der Luft sehr schnell gelb farbt. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde es durch Erwärmen mit Natronlauge zerlegt.

Die Base wurde dann in gelben, sich an der Luft schnell farbenden Krystallen erhalten, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 152° besassen. Das Hydrazin reduziert wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser die Fehling'sche Lösung erst in der Hitze.

Es ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in heissem Alkohol und Benzol. Wenn man nach der Methode von V. Meyer und Lecco die Diazolösung durch Einlaufen in ein Gemisch von Zinnchlorür und rauchender Salzsäure reduziert, so ist die Ausbeute an Hydrazin ausserordentlich schlecht.

Die Analyse der Verbindung gab folgende Zahlen:

0,1510 gr gaben 0,0988 gr H_2O
und 0,4030 gr CO_2
0,2084 gr gaben 22,4 ccm N bei 18° C. und 754 mm.

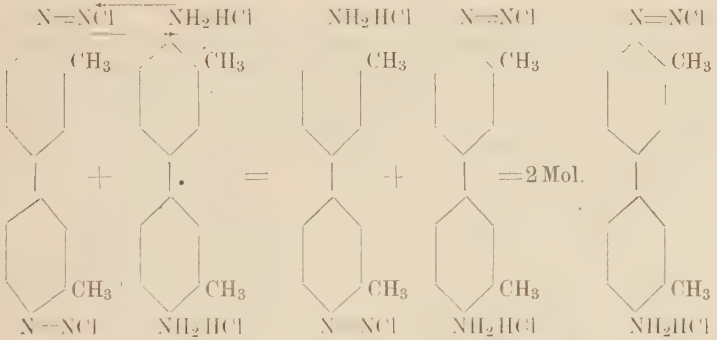
Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{12}H_8\begin{matrix}OC_2H_5\\NH-NH_2\end{matrix}$
C = 73,64 %	C = 73,68 %
H = 7,28 %	H = 7,02 %
N = 12,66 %	N = 12,28 %

B. Tolidinabkömmlinge.

Das o-Tolidin zeigt bei der Diazotierung ein vollkommen analoges Verhalten, wie das niedere Homologe das Benzidin.

Auch hier gelingt die einseitige Diazotierung nicht direkt durch Anwendung von nur **einem** Molekül Natriumnitrit auf **ein** Molekül des Diamins, sondern erst durch lange andauernde Wechselwirkung von Tetrazoverbindung auf ein in wässeriger Lösung befindliches Salz des Tolidins.

Der Vorgang lässt sich folgendermassen formulieren:



Man führt die Operation am besten mit kleinen Quantitäten aus, da die Ausbeute dann eine bessere ist.

Ich verfuhr in folgender Weise:

7 gr o-Tolidin wurden in 12 gr 22 %iger Salzsäure und 100 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde unter Umrühren erkalten gelassen und dann unter weiterem Umrühren noch 12 gr Salzsäure hinzugefügt.

Das salzsaure o-Tolidin schied sich hierbei grösstenteils in fein krystallinischer Form aus. Die mit Eis gekühlte Mischung wurde nun in bekannter Weise mit einer Lösung

von 5 gr Natriumnitrit in 25 ccm Wasser bei einer unter 5° C. liegenden Temperatur diazotiert. Nachdem vollständige Lösung erzielt und die Diazotierung somit beendet war, wurde die Tetrazolösung in eine Lösung von 7 gr o-Tolidin in 12 gr 22 %iger Salzsäure und 200 ccm Wasser gegossen. Man muss hier im allgemeinen bei etwas niedrigerer Temperatur arbeiten, als beim Benzidin, da die von Tolidin abgeleiteten Diazoverbindungen wesentlich unbeständiger sind, als die von Benzidin derivierenden.

Die Mischung färbte sich sofort dunkelbraun und wurde dann unter zeitweiligem Umrühren stehen gelassen.

Nach 2- bis 3tägigem Stehen bei einer unterhalb 10° C. liegenden Temperatur geschah die Verarbeitung auf Oxyamidoditolyl in der beim Benzidin ausführlich beschriebenen Weise.

16. p-Oxy-p-Amido-m-Ditolyl.

Die wie beschrieben erhaltene Diazolösung wurde bis zur beendigten Stickstoffentwicklung gekocht, dann wurde heiss filtriert, um harzige Verunreinigungen zu entfernen.

Solche Verunreinigungen treten bei der Tolidinverbindung in nicht unerheblicher Menge auf; da aber das salzsaure Oxyamidoditolyl wesentlich leichter löslich ist, als die analoge Diphenylverbindung, so können die Unreinigkeiten leicht durch Filtration der gekochten Reaktionsmischung entfernt werden.

Das Filtrat wurde dann stark eingedampft und starke Salzsäure hinzugefügt.

Beim Abkühlen schied sich das salzsaure Oxyamidoditolyl als ein gelbgrauer Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt, in heissem Wasser suspendiert, durch Alkali in Lösung gebracht und dann mit Salzsäure wieder gefällt.

Durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Anwendung von Salzsäure wurde das Salz gereinigt.

Zur Ueberführung in die Base wurde es in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Soda gefällt.

Die Rohbase, die bisweilen krystallinisch, bisweilen als ein bald erstarrendes Oel erhalten wird, wurde aus Alkohol

umkrystallisiert und dadurch in weissen Blättchen vom Schmelzpunkte 141° erhalten. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in heissem Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1918 gr gaben 0,1221 gr H_2O
und 0,5546 gr CO_2.

0,2005 gr gaben 12 ccm N bei 22° C. und 740 mm.

Gefunden	Berechnet für die Formel $C_{12}H_6 \begin{cases} OH \\ (CH_3)_2 \\ NH_2 \end{cases}$
C = 78,86 %	C = 78,87 %
H = 7,07 %	H = 7,04 %
N = 6,62 %	N = 6,57 %

17. p-Oxy-p-acetamido-m-ditolyl.

Das Oxyamidoditolyl lässt sich leicht durch Erhitzen mit Eisessig unter Zusatz der 1 Mol. entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid acetylieren.

45 gr der Oxyverbindung wurden mit 400 gr Eisessig und 25 gr Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 5 Stunden gekocht. Die Base löste sich sofort auf, und die Lösung färbte sich braunschwarz.

Beim Abkühlen schied sich nur ein geringer Teil der gebildeten Acetylverbindung aus; erst durch Zusatz von Wasser fiel sie vollständig in Form hellbrauner Krystalle aus.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in heissem Eisessig. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure und dann aus Alkohol erhielt ich die Verbindung als weisse Nadeln, die bei 192° schmelzen.

Sie ist in Aether unlöslich, schwer löslich in Benzol und Toluol, leicht in heissem Alkohol und Eisessig.

Der Körper löst sich sehr schwer in heissem Wasser und bildet seiner Natur nach mit Alkalien Salze.

Analyse:

0,1741 gr gaben 0,1110 gr H_2O
und 0,4800 gr CO_2.

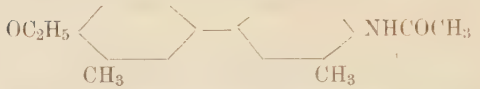
Berechnet für die Formel:

Gefunden:

C = 75,18 %
H = 7,08 %

C = 75,29 %
H = 6,66 %

18. p-Aethoxy-p-acetamido-m-ditolyl.



Die Aethylierung der obigen Verbindung geht schnell und glatt vor sich, wenn man dieselbe in Alkohol und einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Kalihydrat auflöst und die Lösung mit 1 Mol. Aethylbromid versetzt.

Hat man grosse Mengen zu æthylieren, so braucht man darauf keine Rücksicht zu nehmen, dass das gebildete Kalisalz sich schwer auflöst; die Aethylierung geht doch — allerdings ein wenig langsamer — vor sich.

25 gr Acetverbindung wurden mit 300 ccm Alkohol und einer Lösung von 6 gr KOH in 40 ccm Wasser unter Zusatz von 15 gr C_2H_5J drei Stunden am Rückflusskühler gekocht, beim Erkalten schieden sich kleine, rötliche Krystalle ab, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Die essigsaure Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und die Verbindung dann in schönen, weissen Krystallen erhalten.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol sind dieselben ganz rein und zeigen den Schmelzpunkt 157°.

Die Verbindung ist kaum in Wasser löslich, schwer in Benzol und Toluol, leicht in heissem Alkohol und Eisessig.

Analyse:

0,1753 gr gaben 0,4880 gr CO_2
und 0,1171 gr H_2O.

Berechnet für die Formel:

Gefunden:

C = 75,92 %
H = 7,41 %

C = 76,32 %
H = 7,42 %

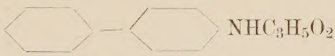
Zusammenstellung der erhaltenen Verbindungen.

A. Benzidinabkömmlinge.

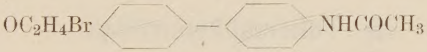
1. Diphenylenamidohydrazin.

2. Dibenzylidenverbindung des Diphenylenamidohydrazins.

3. Oxylactylamidodiphenyl.



4. Bromæthoxyacetamidodiphenyl.

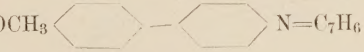


5. Methoxyacetamidodiphenyl.

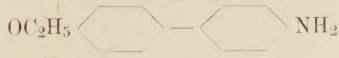
6. Aethoxylactylamidodiphenyl.

7. Methoxyamidodiphenyl.

8. Methoxybenzylidenamidodiphenyl.

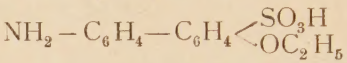


9. Aethoxyamidodiphenyl.

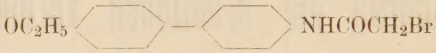


10. Aethoxydiphenylharnstoff.

11. Aethoxyamidodiphenylsulfosäure.



12. Aethoxybromacetylamidodiphenyl.



13. Aethoxyamidoacetamidodiphenyl.

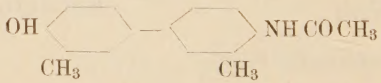
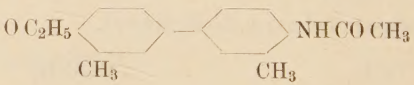
14. Oxy-Aethoxydiphenyl.

15. Diphenylenæthoxyhydrazin.

B. Tolidinabkömmlinge.

16. Oxyamidoditolyl.

17. Oxyacetamidoditolyl.



18. Aethoxyacetamidoditolyl.